

日立 IGA-2 形 赤 外 線 ガ ス 分 析 計

Type IGA-2 Hitachi Infrared Gas Analyzer

中 村 亨*
Toru Nakamura

内 容 梗 概

多成分ガス中の一種類のみのガスを、ほかのガスの変化の影響なしに迅速に、自動的にまた連続的に測定することが強く要請されているが、ガスの赤外線吸収現象を利用した赤外線ガス分析計がこれに答えるものである。本稿はその原理と各種測定法を紹介しその優劣を述べ、あわせて日立 IGA-2 形赤外線ガス分析計についての説明を行う。

1. 緒 言

ガスの物理的分析法は古くから研究が進められ、各種の測定方法が考えられている。最も多く用いられるものはガスの熱伝導率の差を熱線の抵抗変化をもって測定する熱伝導形である。これは構造が非常に簡単で便利であるが、多成分ガス中の特定成分を測定する場合には適当といえない。最近非常な勢いで発達したものにガスクロマトグラフがあり、これの検知部は熱伝導形である。一定の試料をあらかじめカラムによってクロマト(分離)し検知するので、他成分に影響されずに個々の成分が測定できる。しかしカラムによる分離時間が20分から1時間程度かかるという欠点がある。赤外線ガス分析計はガス特有の赤外吸収を利用して分析するものであるが、この吸収特性が重なり合わない限り他成分ガスに影響されずに測定できる有利な点をもち、応答時間が短くて連続的に測定できる。

またガス分析の最も精密なものに質量分析計がある。これは定量性も高く、微量成分を測定してその種類を決定するには重要な機器である。しかし取り扱いに多少の熟練を要し、また工業用として連続的に使用するには、種々の困難を伴う。

現在のガス分析法においては、特定成分を常時測定するには赤外線ガス分析計を、すべてのガスをてがめるに測るにはガスクロマトグラフ、また高い精度を必要とする場合には質量分析計と、この三者を適当に組み合わせて使用すればガス分析は完全なものとなり、品質管理の向上が望めよう。

2. 原 理 と 構 造

赤外線ガス分析計は、試料ガスの赤外吸収特性を利用して測定するものである。H₂, O₂, N₂ などの対称性二原子分子を除いて、ほかのほとんどすべてのガス状分子はその原子間の結合状態の特長を示す赤外線吸収をもっているが、この中で近赤外域の吸収帯の比較的せまい単純

な構造を持つガスは比較的容易に分析を行うことができる。それらのガスの吸収波長を第1表に示す。

この吸収現象は原理的にほかのガスの影響がなく、また流量に無関係で応答が速いから、ほかの分析方法と比較して非常に有利である。

一般に赤外吸収をもつガスに赤外線を通す場合、その吸収帯についての入射光線の強さを I_0 、透過光線の強さを I 、ガス濃度を C 、ガスの厚さを l とすれば、

$$I = I_0 \exp(-\alpha cl) \dots\dots\dots (1)$$

の関係がある。 α はガスおよび用いた赤外線の波長に固有の値である。特にガス濃度が低い場合には

$$I = I_0(1 - \alpha cl) \dots\dots\dots (2)$$

となる。したがってガス特有の吸収帯の光の強さを検知すれば、式(1)の関係より逆にこのガスの濃度を知ることができる。

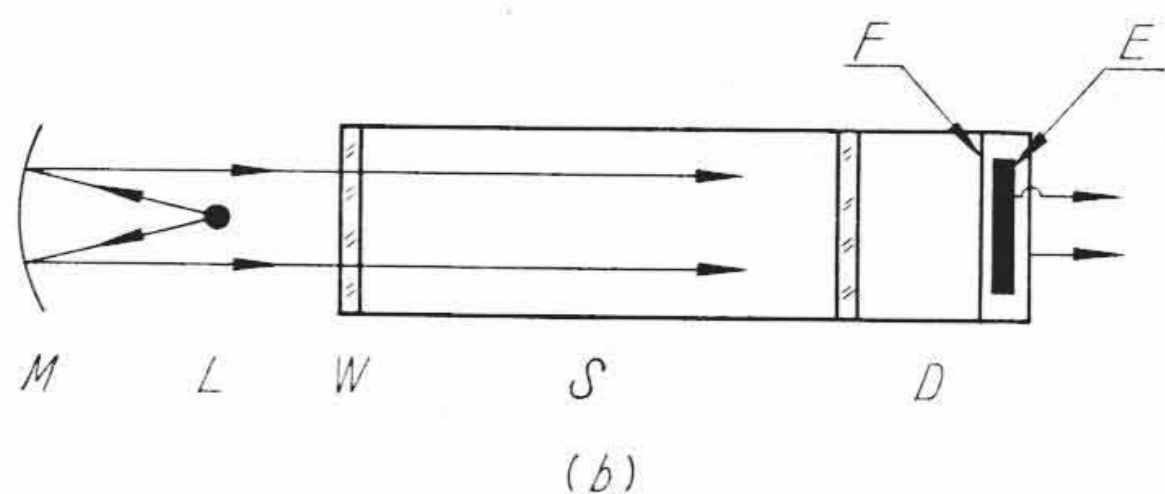
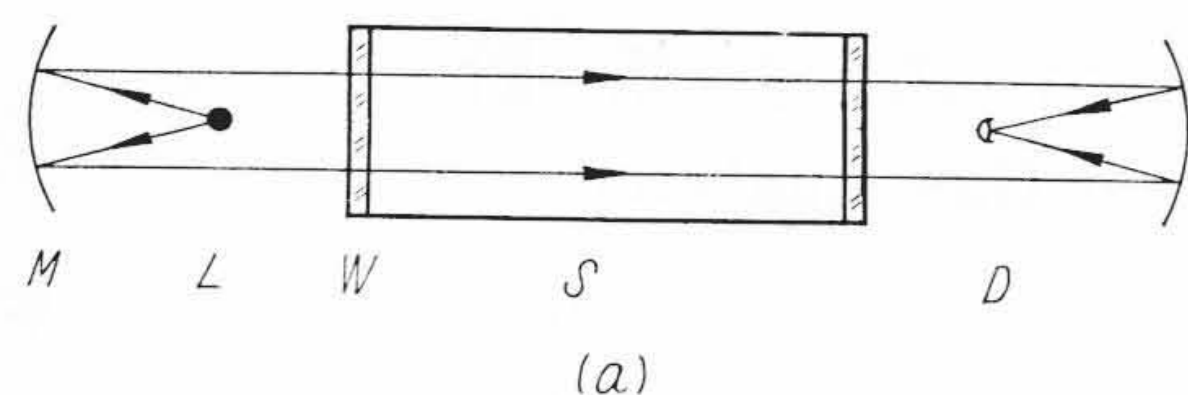
一般に、本分析計は工場で用いることを目的として作られているので、構造が堅牢で操作が簡単な必要がある。第1表に示したような特定吸収波長だけを利用できる分光器は構造が複雑で、かつ保守もむずかしいためにあまり用いられず、普通は非分散形の光学系が採用されている。これに従い光の強さを測定する検知器の構造には特別な工夫が考えられている。第1図に単光束の簡単な構造の赤外線ガス分析計を示す。この分析計の検知器には特に波長の選択性をもたないものともつものがあり、前者を負形、後者を正形と称する。

第1図(a)は負形赤外線ガス分析計である。光源から出た光が鏡により平行光線になって試料室を通り、ふたたび鏡によって集光され検知器にはいる。検知器には熱電対の起電力を利用するもの、サーミスタ、PbS などの抵抗変化を利用するものが多く用いられる。この検知器

第1表 ガスの赤外吸収波長

ガ ス 名	吸 収 波 長
CO	2.37 4.66
CO ₂	2.69 4.26
CH ₄	2.37 3.31
C ₂ H ₂	3.04

* 日立製作所多賀工場



M: 鏡
W: 窓
D: 検知器
E: 電極
L: 光源
S: 試料室
F: 膜

第1図 単光束赤外線ガス分析計

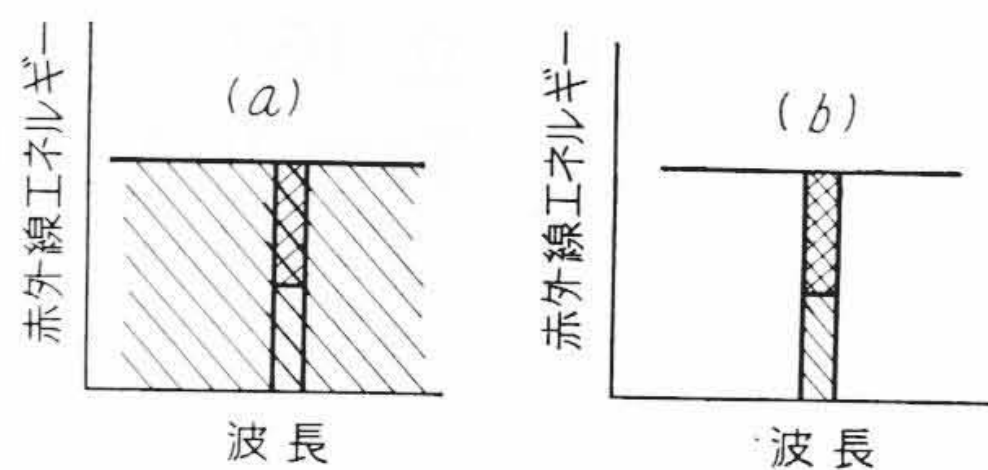
を第2図(a)に示す。試料室に試料ガスがはいっていないときは光源のエネルギー全部が検知器にはいり、それに応じた出力が得られる。

また試料室に試料ガスがはいると、式(1)の関係による吸収が起って検知器にはいる光量が減少し、それに応じた出力が得られる。したがってこの検知器の出力の差によって試料ガスの濃度を測定することができる。

第1図(b)は、正形赤外線ガス分析計である。この検知器は圧力に感じやすい薄膜をセル中央に張ったものを用いる。このセルの中にあらかじめ赤外吸収のあるガスを封入すると、赤外線を導入することによって、封入ガス特有の吸収波長だけを吸収する。この吸収エネルギーはガスを熱膨脹させ、薄膜に圧力を加えてその位置を変位させるから、この変位量を電気的容量変化に変換して検知するものである。普通セルの封入ガスは試料ガスそのものである。この場合検知器は試料そのものの吸収スペクトルにだけ感じ、他成分ガスの吸収スペクトルには、無関係である。この検知図を第2図(b)に示す。

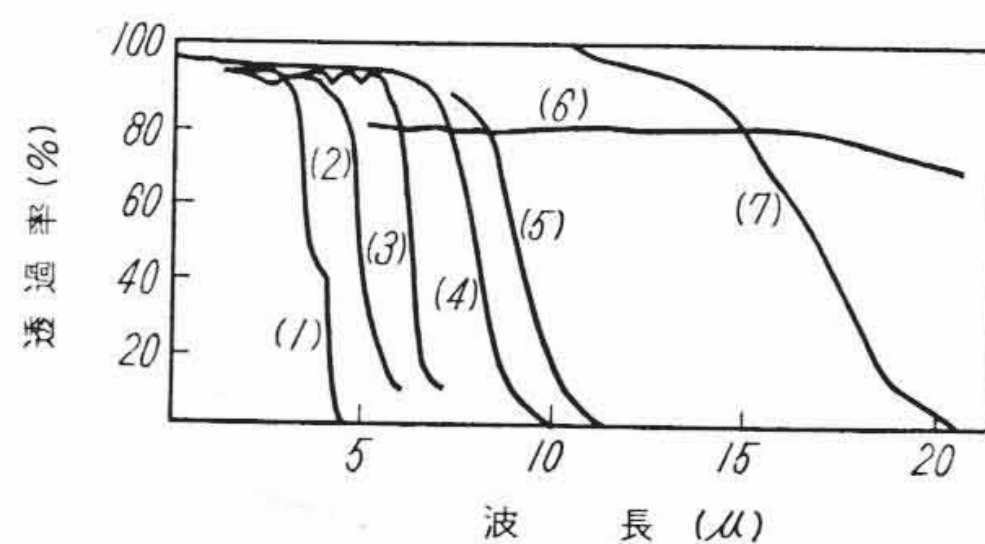
光源から出た光は鏡によって試料室を通り検知セルに至る。試料室に試料ガスがはいっていない場合、検知器は吸収帯にだけ感度をもつ。また試料ガスがはいった場合、式(1)の関係によって光量が減少し、その差が検知される。この光量の差から、逆に試料ガス濃度を測定することができる。

負形と正形の優劣は、検知器の感度、ほかのガスの干渉作用、堅牢性を考慮しなければならない。多成分ガス中の特定成分の測定という点から、測定ガスの吸収スペクトルにだけ感じる正形が原理的に有利である。われわれは感度および堅牢性が十分使用に耐える正形検知器を完



斜線の部分に相当するものが検知器の出力、交線の部分が試料ガスの吸収分

第2図 負型正型の検知エネルギーの比較



(1) 熔融水晶	0.6 mm	(5) CaF_2	10 mm
(2) サファイア	1 mm	(6) AgCl	4.8 mm
(3) LiF	2 mm	(7) NaCl	10 mm
(4) CaF_2	33 mm		

第3図 種々の結晶の透過率曲線

成したので、この検知方式を採用することにした。本稿は以下正形検知方式について論じることとする。

赤外線はその固有エネルギーが小さく、物質の透過度が小さいから、窓材および鏡を特に考慮する必要がある。

窓材にガラスは使用できない。岩塩(NaCl)、塩化カリウム(KCl)、臭化カリウム(KBr)は透過率が良いけれども、湿気に浸されやすいので用いられない。弗化リチウム(LiF)は水分に比較的浸されないもので、これを用いることもある。サファイア(Al_2O_3)は透過率が多少落ちるけれども、化学的に非常に安定なのでこれが使用しやすい。第3図に赤外窓材の透過率特性を示す。

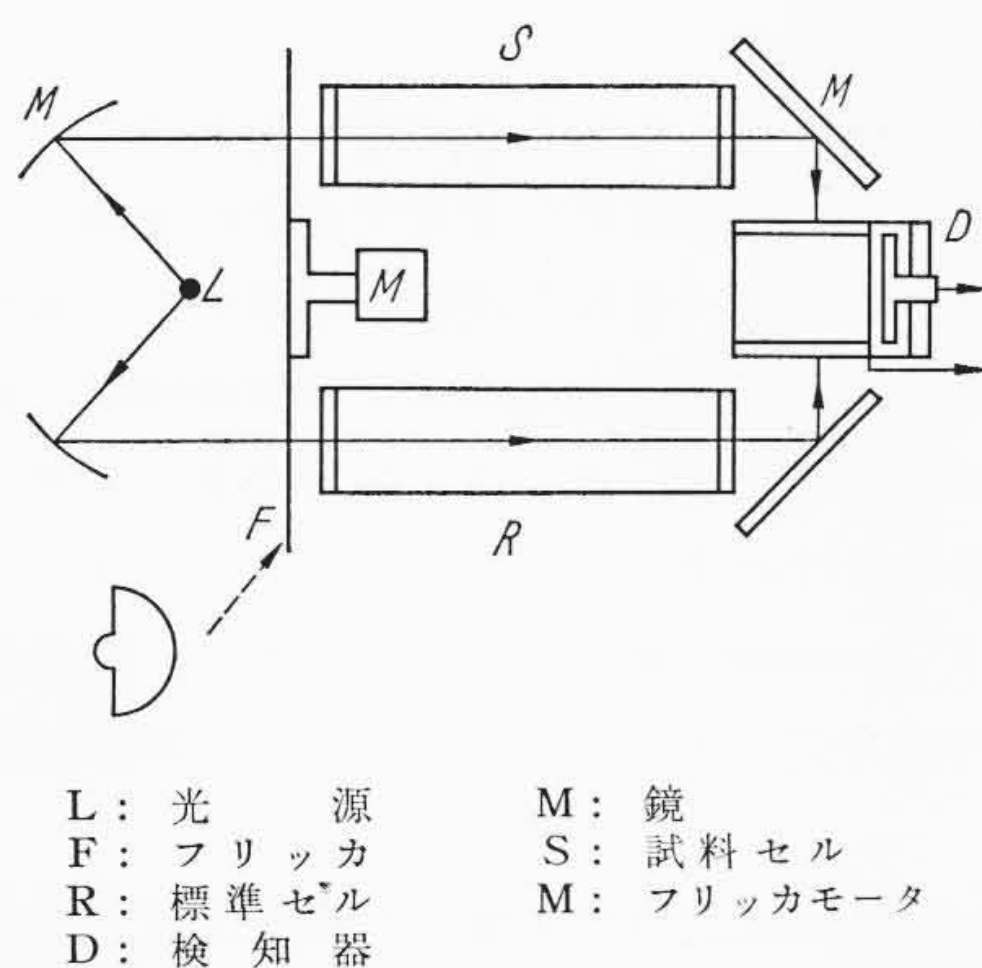
鏡については、化学的に安定でしかも赤外線反射率の高いものが必要である。これには普通ガラスにアルミニウムを蒸着したものを用いている。

3. 正形赤外線ガス分析計の方式

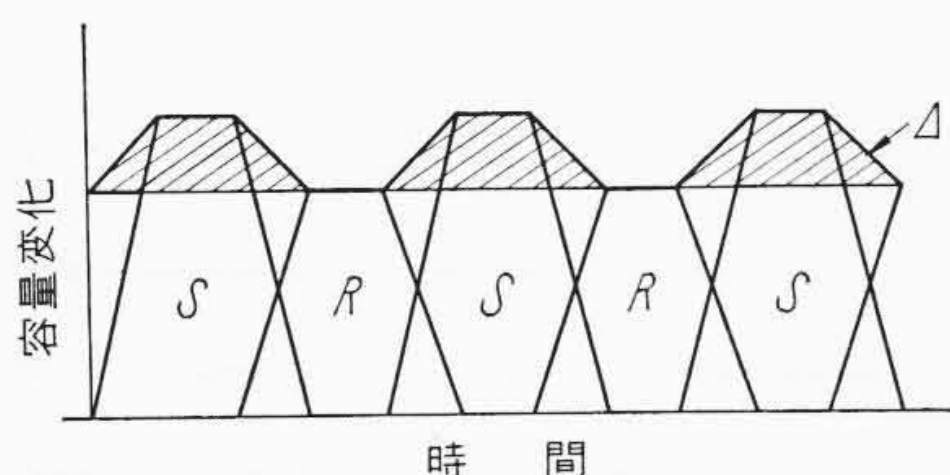
測光系の方式には単光束と複光束の2種あるが、長期間連続測定には複光束が適当である。またドリフトは光源の変動、恒温槽の温度および温度勾配の時間的变化、増幅器の増幅度の変動で起る。これらの影響を避けるため、検知器にはいる赤外線を断続して出力を交流化し、この交流出力のみを利用する方法がとられる。この測光系および電気系について論じよう。

3.1 赤外線断続法

赤外線断続法は試料側を通して来た光と標準側を通っ



第4図 交照法の検知方式



第5図 交照法の出力機構

て来た光を検知器に交互に入れる交照法と、同時に入れる断続法がある。

(1) 交照法(Flicker method)

交照法の例を第4図に示す。光源から出た光は鏡により複光束となり、フリッカによって交互に試料と標準セルを通り検知器にはいる。したがって検知器の出力は試料側と標準側を通して検知器に到達する光量に比例する。この場合試料側と標準側の濃度が同一であれば、膜面にかかる両面の圧力が等しいから容量変化はない。また同一でない場合は第5図のようにフリッカの回転数と同一周波数で膜面の圧力が変化し、交流出力が得られることになる。

(2) 断続法(Chopper method)

断続法の例を第6図に示す。光源から出た光を鏡によって複光束にし、標準、試料両セルにはいる光をチョッパによって同時に断続して検知器に導く。この場合検知器の容量は、標準側からの光に対しては大、逆に試料側に対しては小となる。両セルの状態が同一であれば膜は動かず、出力はまったくない。また同一でない場合は第7図のようにチョッパ回転数の2倍の周波数を持つ信号が出る。

この二つの方法は本質的には同じであるが、信号の取り出し方が異なっていて優劣をつけにくい。しかし断続法は窓材と鏡の少ない点では明らかに有利である。またフリッカは形状が対称でなく、しかも信号周波数がこの回転数に等しいために振動を拾いやすい。

チョッパは形状が対称なばかりでなく、断続回転数が信号周波数の半分ですむので、振動の影響を受けにくい。以上の点からわれわれは断続法を採用した。検知器の応答時間の関係から断続周波数としては10 c/sを選んでいる。

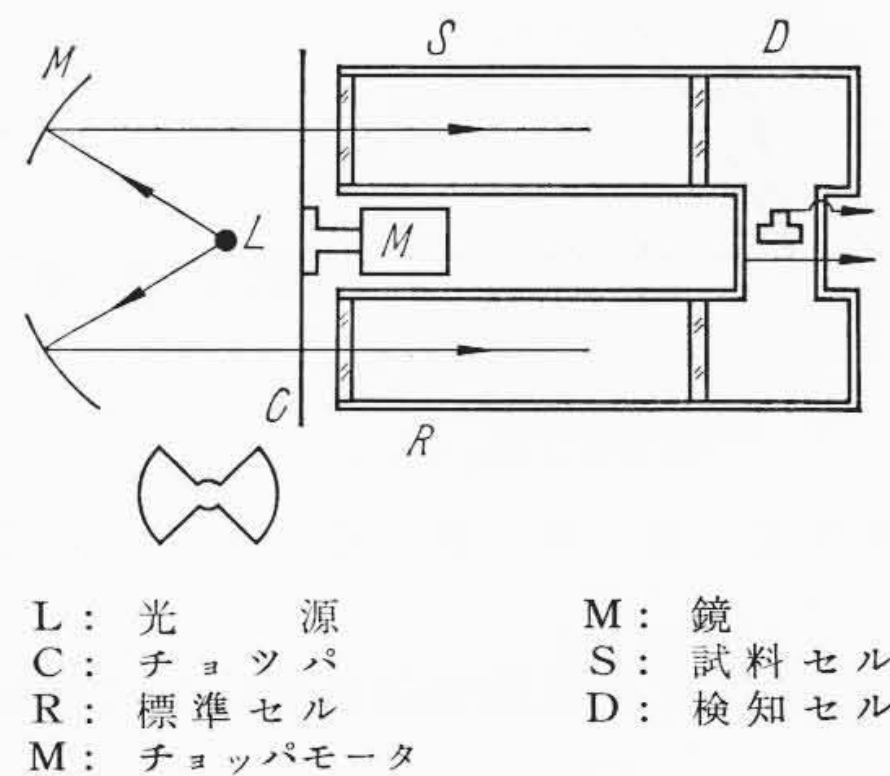
3.2 直読法と零位法

検知器から出た交流信号を増幅して指示記録させる必要がある。この方式には信号を直接増幅する直読法と、検知器の出力が零になるように標準セル側の光束を自動的に絞る零位法が考えられる。直読法は機構が簡単であり、また各種のデータを取りやすいので、まず直読方式を製作して基礎資料を整えた。第8図は光源の電流を変化させ、一定の試料ガスを入れたときの出力をフルスケールに合わせて測定した例である。これによると明らかに式(1)のとおり、 I/I_0 は一定で I_0 によらないことがわかる。したがって零位法によれば光源の多少の変動をカバーしうると考えられる。第9図は試料濃度とその出力の関係を示す。

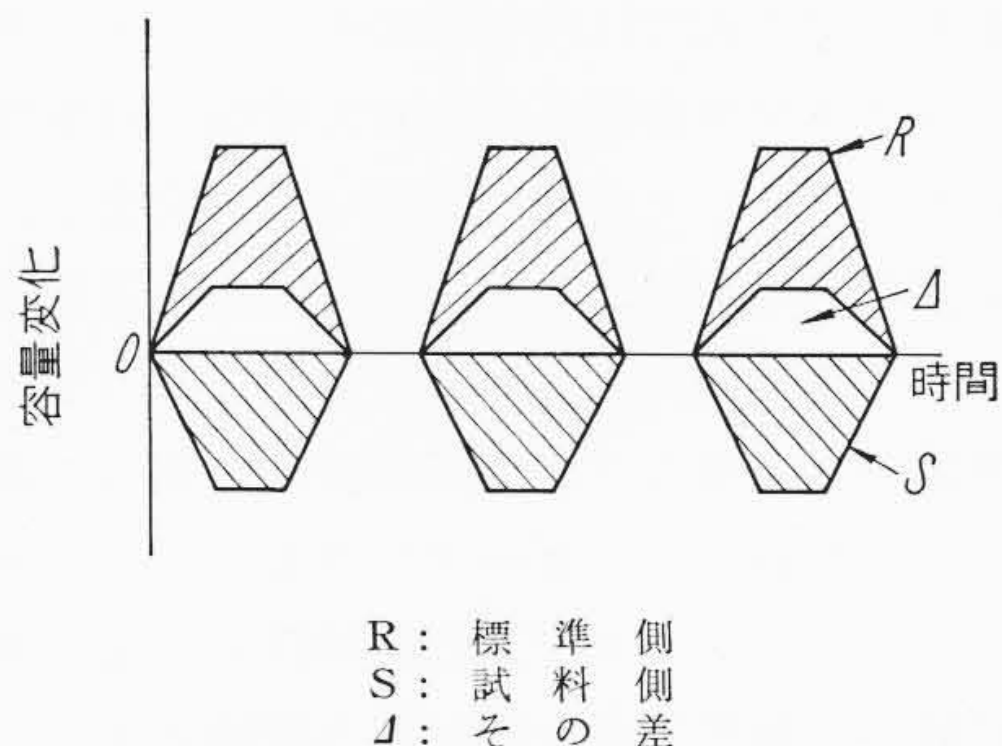
直読法では光源の変動、増幅器の直線性、および増幅度の変動などに十分注意を払わねばならない。これが完全に行われれば第10図に示すように検知器を組み合わせ、2種以上のガスを同時に測定することができる。しかし、通常用いられている工業計器では1成分だけ測定すればよいから、より完全な零位法を採用している。

3.3 電氣的増幅方式

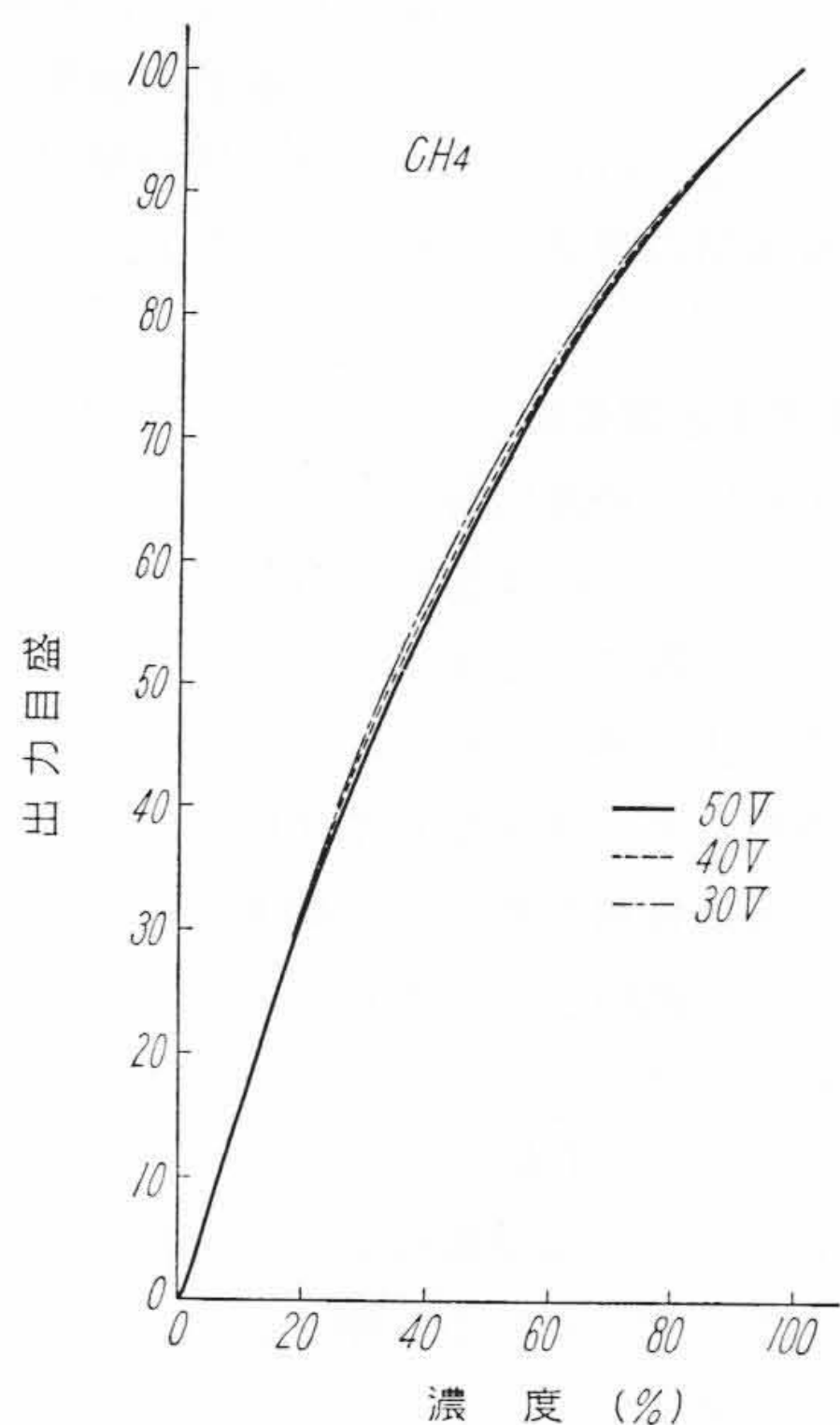
正形ガス分析計の出力は電氣的容量変化であり、これ



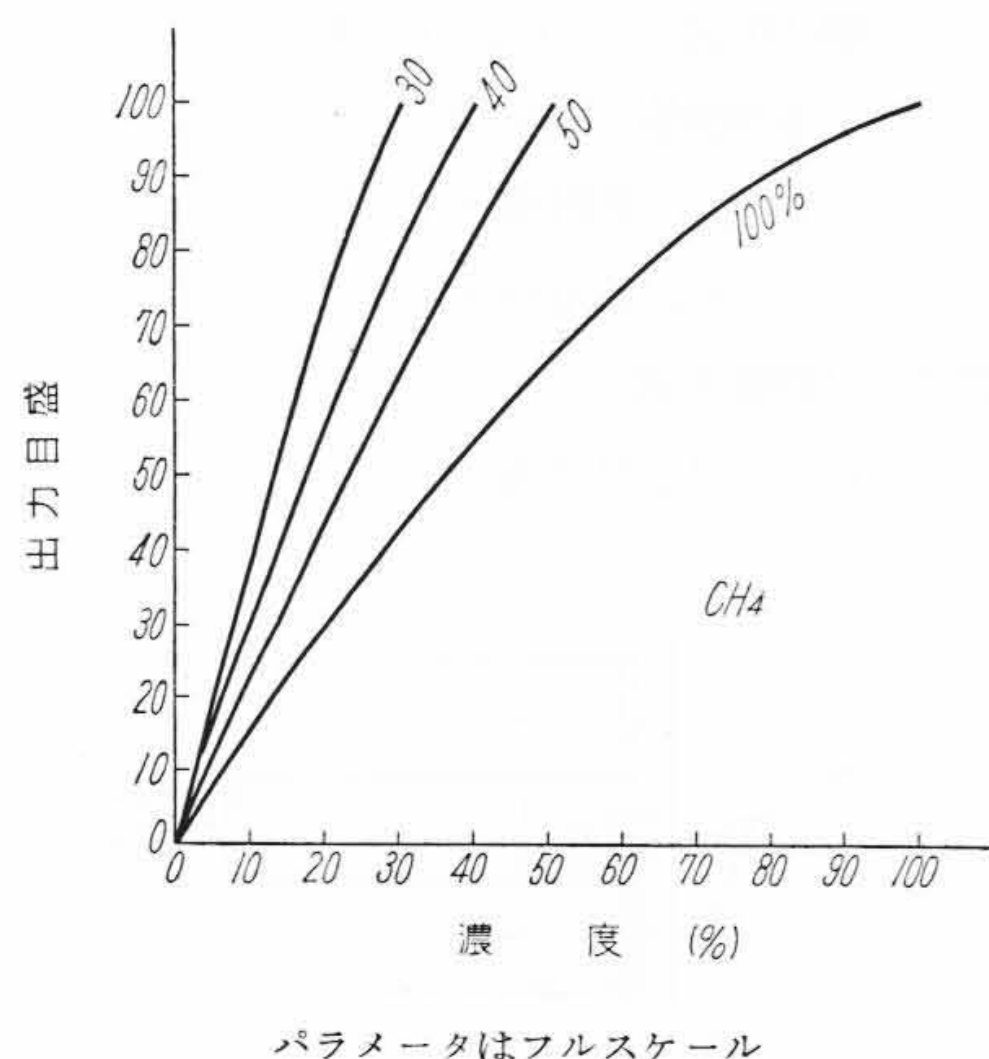
第6図 断続法の検知方式



第7図 断続法の出力機構



第8図 光源電圧と出力



第9図 試料濃度と出力

を増幅する方式としては周波数変調法と同調法の2種が考えられる。

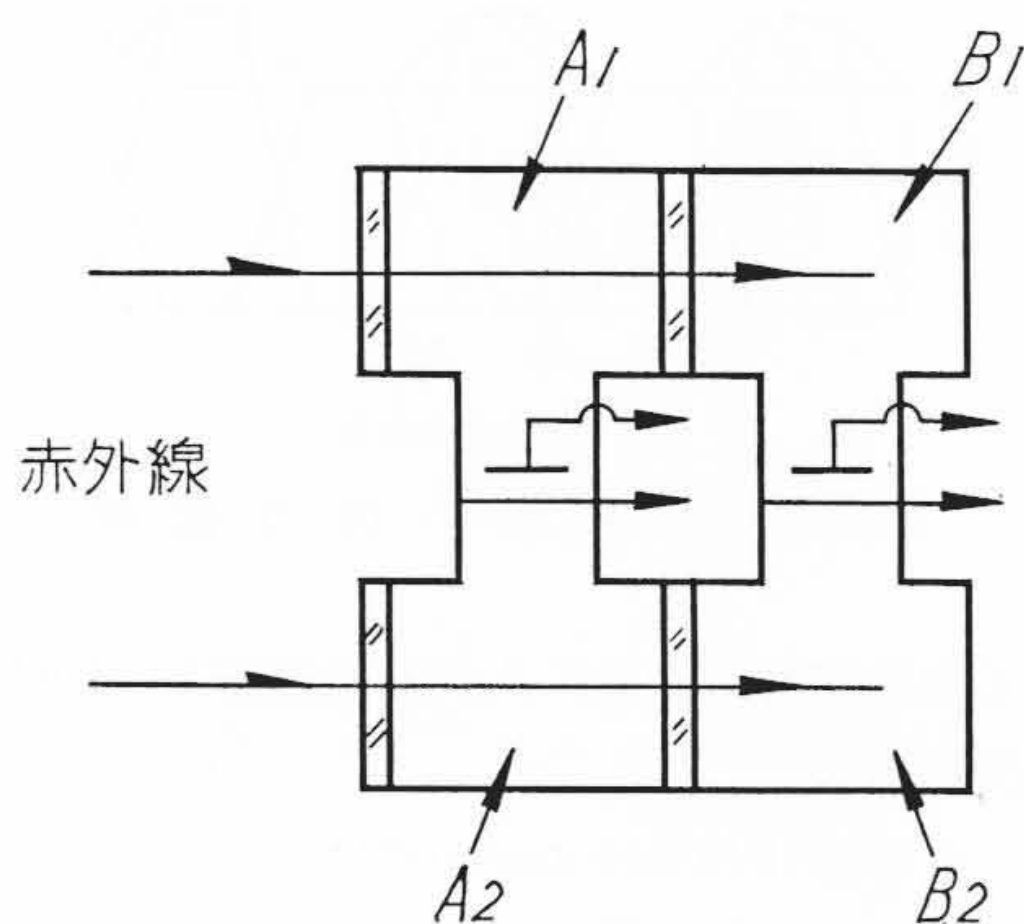
(1) 周波数変調方式

周波数変調方式では検知器のキャパシタンスと一定のインダクタンスを組み合わせで発振回路を作る。検知器の出力に応じてキャパシタンスが変化し、発振周波数が変化するので、この出力をいわゆるFM検波回路によって電圧変化に直せばよい。この方法は後に述べる同調方式と異なり、変調周波数を適当に選ぶことによって検知器のインピーダンスを下げうる利点がある。しかしインダクタンスの線間浮遊容量が検出器の容量に較べて無視できないという問題もあり、また高周波を使用するので回路の取扱いが多少面倒である。

(2) 同調方式

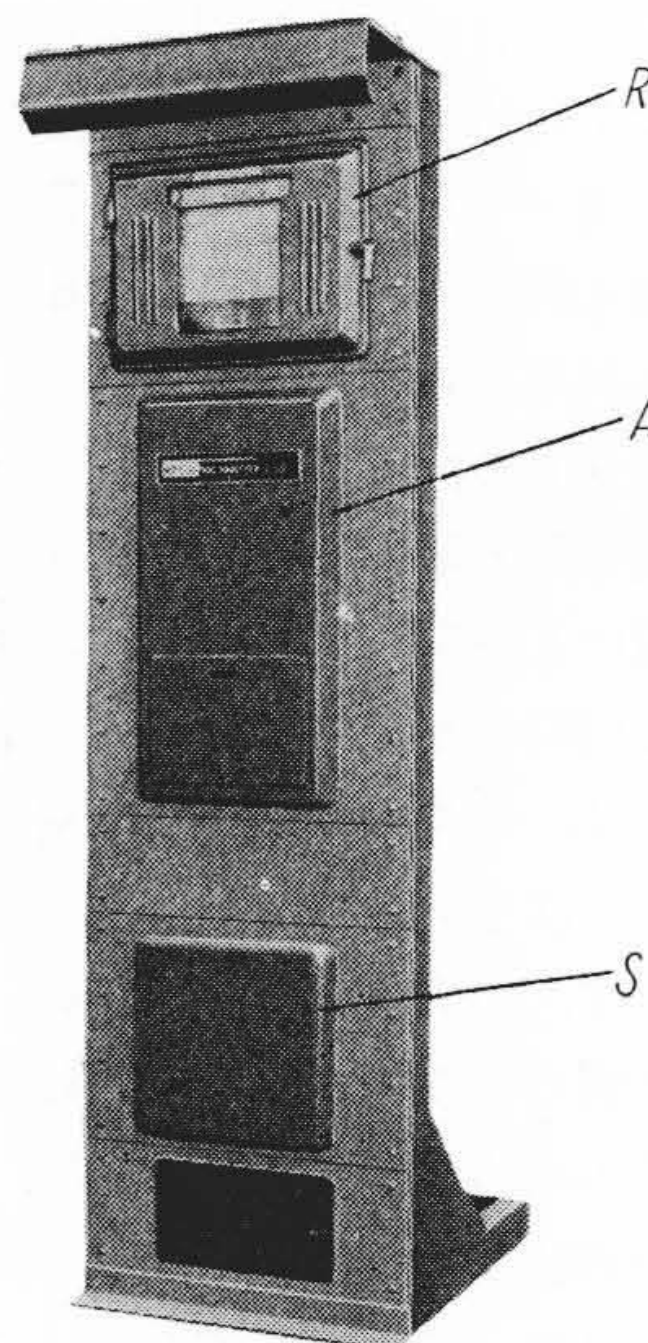
これは検知器にあらかじめ電圧をかけておき、検知器出力としての容量変化を電圧変化に変換して用いる方法で、増幅には信号周波数に同調する回路を使用する。したがってこの方式は低周波同調増幅であり、検知器の等価インピーダンスが非常に高く電圧周波数の誘導を受けやすい。また入力インピーダンスが高いことはJhonson雑音の原因になるが、比較的狭い帯域の同調方式を採用することによってこの障害は避けられる。

われわれは自記分光光度計の増幅方式として低周波同調増幅をすでに採用しているので、この経験を生かして同調増幅方式を用いることにした。



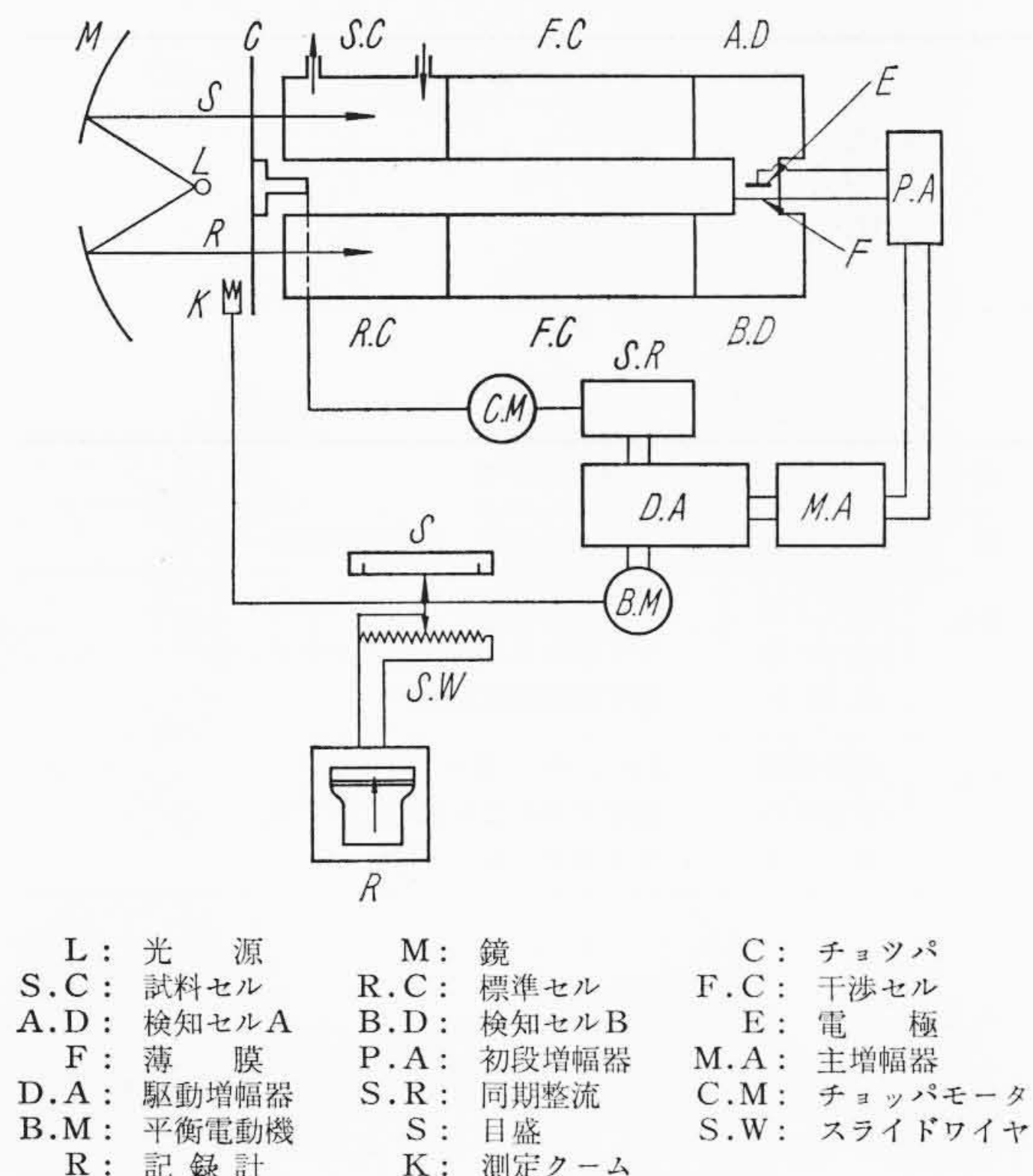
A₁, A₂: 第1の測定ガスを封入
B₁, B₂: 第2の測定ガスを封入

第10図 2種以上のガスを同時に検知する方法



R: 記録計
A: 光学部および増幅部
S: 電源

第11図 IGA-2型の外観



第12図 IGA-2型 機構系統図

4. 日立 IGA-2 形赤外分析計の構造

日立 IGA-2 形赤外線ガス分析計は大別して光学部、増幅部、電源部および記録計から構成されていて、このうち光学部と増幅部は共通のケースに組み込んである。第11図にその外観を示す。

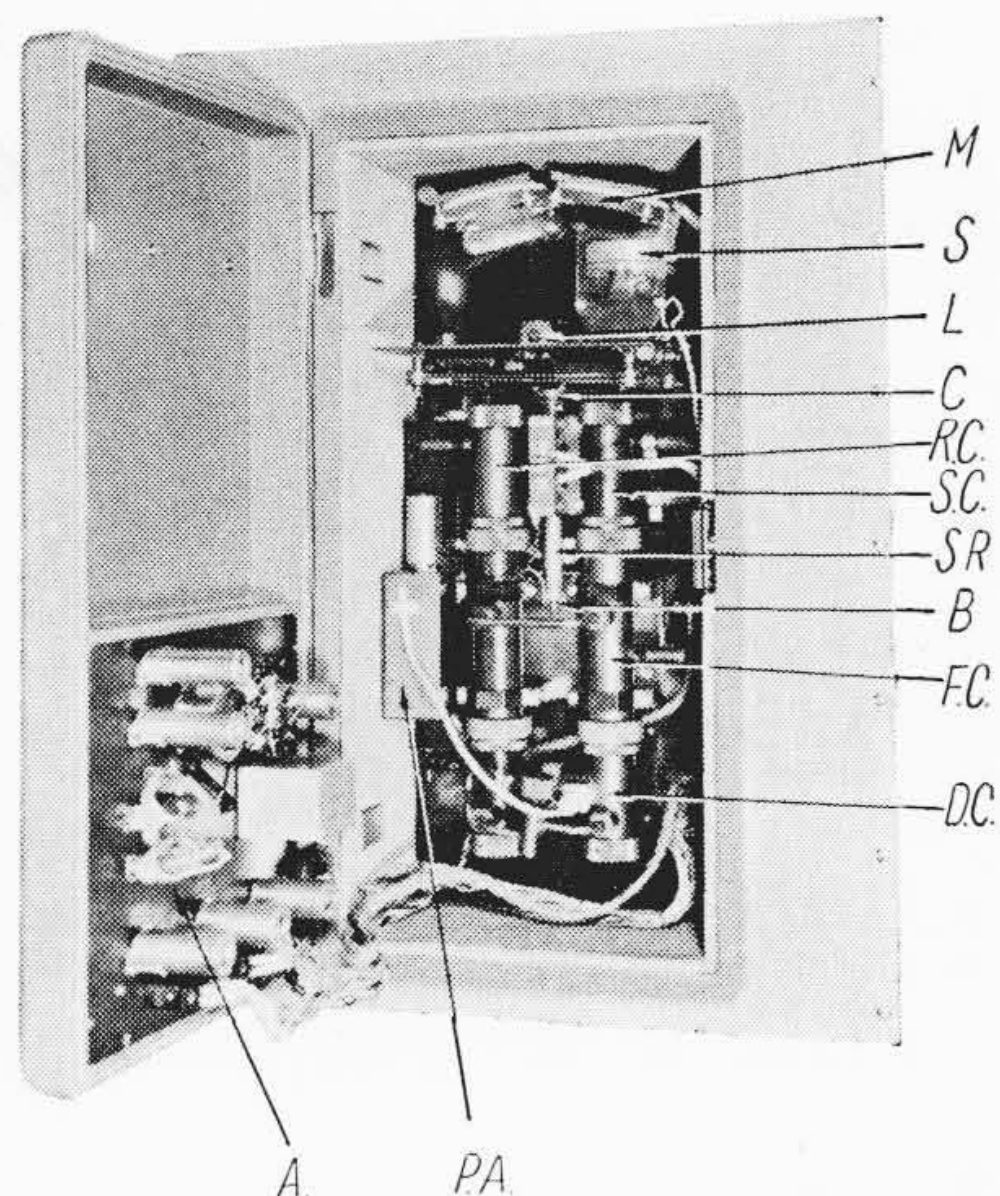
4.1 構 成

IGA-2 形の機構系統図を第12図に示す。

光源から出た光は鏡によって R, S 2 本の光束に分れる。この光はチョッパによって、R 側は測光絞、S 側は試料セルを通過して検知セルにはいる。この両側の検知セルにはいる光量が等しくなければダイアフラムが変位を起して交流電圧が得られる。これを増幅して得られる出力によって平衡電動機を動かし、両光束が等しくなる位置まで絞りを移動させる。したがって第3.2節に述べたように、絞りの位置によって試料の濃度を表示することができる。検知方式が正形であるから、試料ガス中に赤外吸収をもつガスが混合していても、測定ガスの吸収波長と一致してさえいなければ問題は無い。波長が一部重なり合う場合はこの光を除く必要があり、このために干渉セルが設けてある。ここに吸収波長の重なり合うガスをつめその波長をまったく除いておけば、混合している他成分に影響されずに測定できる。また絞りにスライド抵抗を連動させれば、その抵抗変化を記録計に書かせることができる。

4.2 光 学 部

光学部は第13図に示すように縦600mm、横300mm、



C: チョッパ M: 鏡 S: 目 盛
 L: 光 源 R.C: 標準セル S.C: 試料セル
 S.R: 同期整流子 B: バイメタル F.C: 干渉セル
 D.C: 検知セル P.A: 前置増幅器 A: 増 幅 部

第13図 光学部および増幅部

深さ270mmの恒温槽に組み立てたが、光源部、入射部、チョッパ部、測光部、検知部に大別できる。

4.2.1 光 源 部

光源は直径6mmの碍子にニクロム線を巻き付けたもので、40V 2.5A、温度約700°Cで使用する。光源の温度はその輻射エネルギーの最大波長が試料の吸収波長に一致するように調整する。

4.2.2 入 射 部

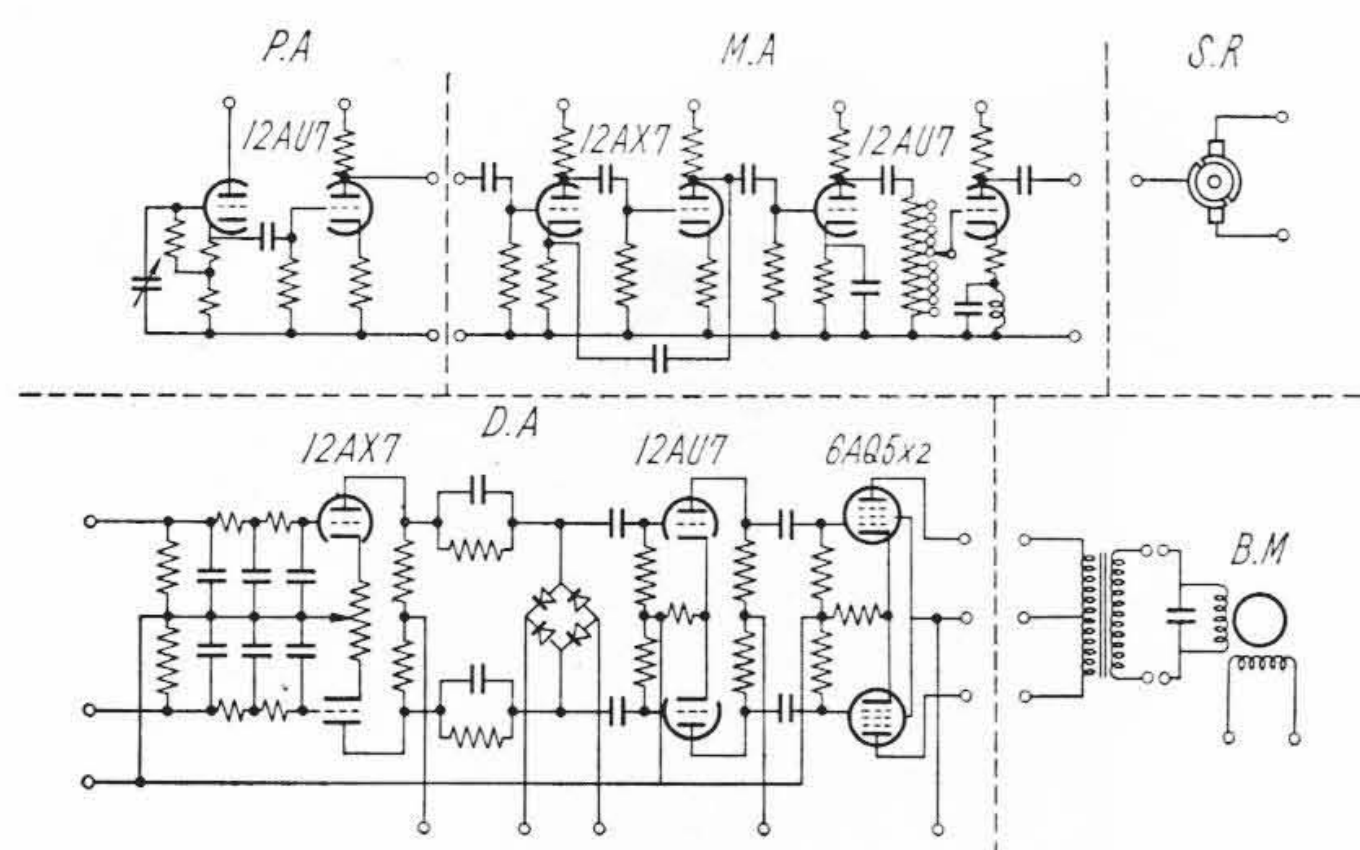
標準側の入口には幅40mm長さ90mmの楕形絞り(測定クーム)を設け、レール上を摺動させる。絞りの位置は試料濃度と一定の関係があるから、この変位と連動するプーリによって回転する目盛管に、測定ガスの濃度を刻んでおいて読み取る。また計器集中室に記録計を置く場合には、この目盛管にスライド抵抗を連動させ、その抵抗変化を記録する。この絞りは測定精度に直接関係するので特に精密な工作をほどこした。試料側の入口には零合わせ用の補助絞り(調整クーム)を設け、外部から調整できる。

4.2.3 チョッパ部

チョッパを5c/sで回転させると、標準セルと試料セルに10c/sの光束が導かれる。このチョッパの軸に整流子を付け、同期速度で回転させているが、これは検知器の出力に対応する光量が、標準側と試料側とでどちらが大きいのかを弁別してクームの移動方向を定めるものである。

4.2.4 測 光 部

測光部は標準セル、試料セル、干渉セル、および検



P.A: 初段増幅 D.A: 駆動増幅
M.A: 主増幅 S.R: 整流子

第14図 増幅部回路図

知セルから成る。試料セルはそのガスの特性および目盛範囲によって長さを変えるようにした。本分析計は赤外線吸収を利用して測定するものであるから、窓面やセル内面に塵埃が付着するとただちに測定誤差を生じ、また湿気もその原因になる。したがってガラスウールのフィルターを通した試料をさらに脱湿するなどの考慮が必要である。干渉セルには干渉ガス成分をつめ、その波長の光がここで吸収されるのに十分な長さを必要とする。検知セルには検知器を簡単な方法でセットできる方法を採用した。この検知器の材質にはガスに腐蝕されない特殊金属を用いたので、長期間の使用にも十分耐える。またこの部分が振動すると、マイクロホニックな雑音として増幅されるので、防振には特に注意した。

4.3 増幅部

増幅部は初段増幅、主増幅、駆動増幅回路から成り、すべて光学部ケースに組み込んだ。この回路を第14図に示す。初段増幅、主増幅合わせての利得は60~80dbで、電源周波数の誘導を避けるために並列共振回路を用いた。この出力を同期整流し、駆動増幅器で50 c/sに変調して出力トランスに送っている。本分析計の検知器は入力インピーダンスが高いので、特に初段増幅においては真空管の選定とシールドに注意した。

4.4 電源部

電源部には上述の光学部および増幅部の電源を収容し、さらに操作部を設けた。わが国の電源事情ではライン電圧の変動を免れないので、入力電圧用の磁気安定装置と増幅部のB電圧安定装置を設けた。

4.5 記録計

記録にはQ₆形電子管式抵抗記録計を用いた。入力が入射部目盛管と連動しているスライド抵抗であり、チャートは幅150 mm、送り速度25 mm/h、折込式で、上下限警報設定可能とした。

第2表 各種試料に対するフルスケール

測定ガス	フルスケール(%)
CO ₂	1
C ₂ H ₂	1
CH ₄	5
CO	5

第3表 装置の仕様

形式	日立IGA-2
測光方式	複光束、正形、光学的零位法
構造	光源 検知器 記録計
性能	波長領域 目盛範囲 精度
	ニクロム線 マイクロフォニック コンデンサ 電子管式抵抗記録計 6 μ (LiF), 5 μ (Al ₂ O ₃) 測定ガスにより決定(第2表) フルスケールの1%

4.6 目盛

本分析計の最小目盛は、検知セルに入射する光量の差を検知器が感知し得て、これが雑音レベルを乗り越えてしのご条件で決定される。式(1)によると、赤外吸収は光路にある試料ガス分子数によって決まる。濃度の比較的薄いところではその割合が直線的に変化する。一般にガス目盛には等分目盛が要求されるので、透過率が直線になるように試料の性質 α とフルスケール濃度 x からセル長 l を決める。直線からのわずかのずれはスライド抵抗を補正して等分目盛にする。したがって微量分析では、セル長を大きくすることにより出力感度を増して測度することができる。目盛は使用目的に従って第2表のように決めた。

なおこのほかの試料でも赤外吸収のあるガスはもちろん測定できるわけである。

5. 結 言

赤外線ガス分析計を工業的用途に用いるように製作した。その仕様をまとめて第3表に示す。さらに今後の問題として残されているものは、CO₂、CO、C₂H₂などの数十 ppm 微量ガスの測定である。光学的に光路を長くした長吸収セルの使用、検知器の感度向上を図り、この分野を開拓したいと考える。

終りに本装置に関し有益な御指導をいただいた関係各位に感謝の意を表する。

参 考 文 献

- (1) 筒井, 神山, 田中共著: 工業用赤外線ガス分析法 工業物理学講座 E.7 日刊工業新聞社